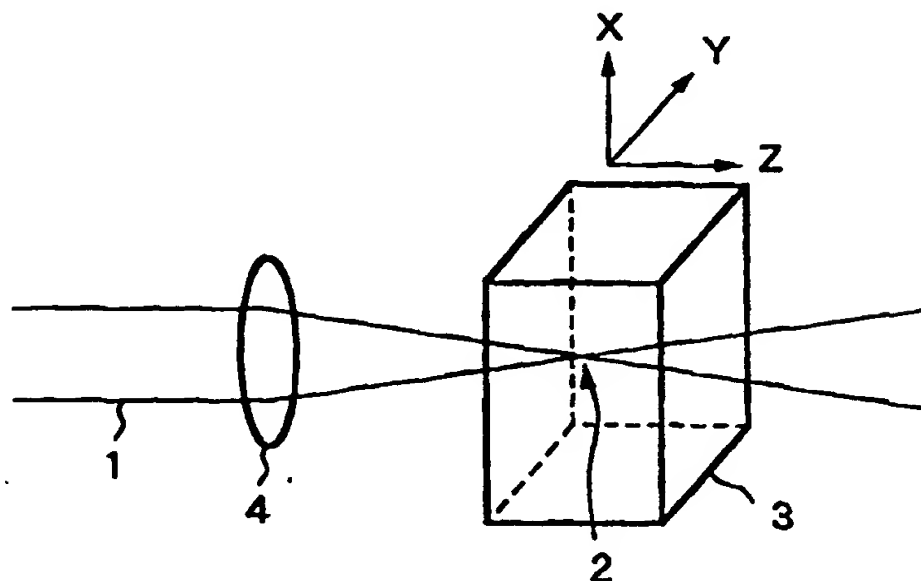




PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 B01J 19/12	A1	(11) 国際公開番号 WO99/36171  (43) 国際公開日 <i>publication date</i> 1999年7月22日(22.07.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05676  (22) 国際出願日 1998年12月16日(16.12.98)  (30) 優先権データ 特願平10/4416 1998年1月13日(13.01.98) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 科学技術振興事業団(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)[JP/JP] 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 三浦清貴(MIURA, Kiyotaka)[JP/JP] 〒631-0806 奈良県奈良市朱雀一丁目13番22号 Nara, (JP) 邱 建荣(QIU, Jianrong)[CN/JP] 〒601-8023 京都府京都市南区東九条南松ノ木町1番1号 Kyoto, (JP)	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 近藤裕己(KONDO, Yuki)[JP/JP] 〒631-0022 奈良県奈良市鶴舞西町二丁目28番303号 Nara, (JP) 平尾一之(HIRAO, Kazuyuki)[JP/JP] 〒619-0225 京都府相楽郡木津町木津川台三丁目5番8号 Kyoto, (JP) (74) 代理人 弁理士 小倉 亘(OGURA, Wataru) 〒171-0043 東京都豊島区要町三丁目23番7号 大野千川ビル201 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: METHOD OF SELECTIVELY CHEMICALLY CHANGING INSIDE OF INORGANIC MATERIAL AND INORGANIC MATERIAL INSIDE OF WHICH IS SELECTIVELY CHEMICALLY CHANGED  (54) 発明の名称 無機材料内部の選択的改質方法及び内部が選択的に改質された無機材料  (57) Abstract An inorganic material (3) containing rare-earth ions and/or transition metal ions is irradiated with a pulse laser beam (1) whose focal point (2) is inside the inorganic material (3). The inorganic material is a glass or crystal consisting of one or more of oxides, halides, and chalcogenides. The rare-earth ions include ions such as of Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, and Yb. The transition metal ions include ions such as of Ti, Mn, Cr, V, Fe, Cu, Mo, and Ru. When the focal point (2) of the pulse laser beam (1) is moved relative to the inorganic material (3), a region of predetermined pattern where the ionic valences have changed is formed inside the inorganic material (3). The pulse laser beam preferably has a pulse width of below 1 picosecond. Though the valences of the rare-earth or transition metal ions change at and around the focal point (2), they do not change in the other regions. Therefore a chemically changed region of necessary pattern is formed inside the inorganic material (3). Such a processed inorganic material has a specific region thereinside where optical characteristics are selectively changed, and hence is used as, e.g., a memory material featured by the changed optical characteristics and a functional material for light-emitting devices.		



## (57)要約

希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料3の内部に集光点2を調節したパルスレーザ光1で無機材料3を集光照射する。無機材料には、酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの1種又は2種以上を含むガラス又は結晶が使用される。希土類イオンには、Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, Tb等のイオンがある。遷移金属イオンには、Ti, Mn, Cr, V, Fe, Cu, Mo, Ru等のイオンがある。集光点2を無機材料3に対して相対移動させるとき、所定パターンのイオン価数変化領域が無機材料3の内部に形成される。パルスレーザ光としては、パルス幅1ピコ秒以下のパルスレーザ光が好ましい。集光点2及び集光点近傍では希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を変化するが、それ以外の箇所では価数変化が生じないため、必要パターンの改質領域が無機材料3の内部に形成される。処理された無機材料は、材料内部の特定領域で光学特性が選択的に変えられているため、これらの光学特性を利用したメモリー材料、発光素子等の機能材料として使用される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダッド・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア				

## 明細書

無機材料内部の選択的改質方法及び内部が選択的に改質された無機材料

## 技術分野

- 5      本発明は、パルスレーザー光の集光照射により無機材料の内部を選択的に改質する方法及び内部が選択的に改質された無機材料に関する。

## 背景技術

- 希土類イオンや遷移金属イオンを含む無機材料を酸化還元し、或いはX線や紫外線を照射すると、希土類イオンや遷移金属イオンの価数が変わる。たとえば、Eu<sup>2+</sup>含有フッ化物材料をX線又は紫外線で照射すると、Eu<sup>2+</sup>イオンがEu<sup>3+</sup>に変化することが報告されている [J. Qiu et al., Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 759]。また、Mn<sup>2+</sup>含有酸化物材料を紫外線照射すると、Mn<sup>2+</sup>がMn<sup>3+</sup>に変化することが報告されている [W. A. Weyl, Coloured Glasses, Society of Glass Technology (1951)]。
- 10  
15

X線や紫外線の照射による希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化を無機材料の選択部分で生じさせるためには、遮光性のマスクを所定パターンで無機材料に設け、無機材料を選択的に照射する。これにより、必要なパターンに従って無機材料中のイオンの価数を部分的に変化させる。

- 20      雰囲気による酸化還元法は、無機材料全体に分布する希土類イオンや遷移金属イオンの価数を変えることができるが、無機材料中に存在する希土類イオンや遷移金属イオンの一部の価数を選択的に変えることは困難である。他方、X線や紫外線によるイオンの価数変化は、1光子過程による反応であることから、X線や紫外線のエネルギーが材料の表面より吸収されてしまい、無機材料の内部のみのイオンの価数を選択的に変化させることは困難である。
- 25

すなわち、従来法では、無機材料内部の特定領域のみでイオンの価数を選択的に変化させることが難しい。

## 発明の開示

本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料にパルスレーザ光を集光照射することにより、無機材料内部の特定領域で希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を選択的に変化させ、機能性を高めた無機材料を提供することを目的とする。

本発明は、その目的を達成するため、希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料の内部に集光点を調節したパルスレーザ光で無機材料を集光照射し、集光点及び集光点近傍のみ希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を変化させることを特徴とする。

10 無機材料には、酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの1種又は2種以上を含むガラス又は結晶が使用される。希土類イオンには、Ceイオン、Ndイオン、Prイオン、Smイオン、Euイオン、Tbイオン、Dyイオン、Tmイオン、Ybイオン等がある。遷移金属イオンには、Tiイオン、Mnイオン、Crイオン、Vイオン、Feイオン、Cuイオン、Moイオン、Ruイオン等がある。

15 集光点を無機材料に対して相対移動させるとき、所定パターンで希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が変化した領域を無機材料の内部に形成することができる。パルスレーザ光としては、パルス幅1ピコ秒以下のパルスレーザ光が好ましい。

## 図面の簡単な説明

20 図1は、無機材料の内部に集光点を調整したパルスレーザ光で無機材料を集光照射している状態を示す。

図2は、イオン価数の変化領域を測定するために使用した共焦点光学系を示す。

図3は、パルスレーザ光の集光照射で希土類イオンの価数が変化したことを示すグラフである。

25

## 発明を実施するための最良の形態

本発明で使用するパルスレーザ光の波長は、無機材料に含まれる希土類イオンや遷移金属イオンの吸収波長を含め、対象となる無機材料の固有吸収波長と重ならないことが好ま

しい。しかし、照射エネルギーの50%以上のパルスエネルギーが集光点で得られる限り、集光点のみにおいてイオンの価数を変化させることが可能である。

パルスレーザ光のパルス幅は、1ピコ秒以下が好ましい。パルスレーザ光のピークパワーはパルス幅が長くなるに従って小さくなることから、同等のピークパワー密度を得るためにはレーザパルスのピークエネルギーを大きくする必要がある。パルスレーザ光のピークパワーは1パルス当たりの出力エネルギー(J)をパルス幅(sec)で割ったパワー(単位:W)で表され、ピークパワー密度は単位面積( $\text{cm}^2$ )当たりのピークパワー( $\text{W}/\text{cm}^2$ )で表される。

パルス幅が100フェムト秒より短いと、無機材料自体が分散材料であることから、深さ方向に対する集光点の位置に応じて無機材料内部でのパルス幅が著しく変化し、イオンの価数変化領域のサイズ制御が困難になる。逆にパルス幅が500フェムト秒より長いと、イオンの価数変化に必要なピークエネルギーのパルスレーザ光を無機材料内部に集光照射した場合、熱衝撃により材料に亀裂が発生する虞れが高くなる。

パルスレーザ光1は、図1に示すように集光点2が無機材料3の内部に位置するように集光レンズ4で絞られ、無機材料3に出射される。集光点2におけるパルスレーザ光1の電場強度が無機材料3に含まれている希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化に対する閾値を超えると、集光点2及びその近傍に存在する希土類イオンや遷移金属イオンの価数が増える。しかし、集光点2から離れた位置では電場強度が弱く、希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化が生じない。すなわち、希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化は、集光点2及びその近傍においてのみ生じ、無機材料3の内部が選択的に改質される。

価数変化領域は、集光点2又は無機材料3を相対的に移動させることにより所定のパターンに形成することができる。たとえば、光学系の操作によって集光点2をX、Y、Zの3方向に移動させ、或いは無機材料3自体をX、Y、Zの3方向に移動させ、更には両者の移動を組み合わせることにより、無機材料3の内部に必要な二次元又は三次元パターンの価数変化領域が形成される。

改質された領域の周辺では希土類イオンや遷移金属イオンの価数は変化していないため、改質領域と非改質領域との間でイオン価数に差が生じる。イオン価数差に応じて光の吸収、発光等の光学特性が異なるため、本発明に従って改質された無機材料は、この価数差を利

用して各種の光学メモリ、発光素子、増幅素子等に使用できる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、実施例によって本発明が拘束されるものでないことはいうまでもない。

実施例 1 :

- 5 陽イオンの割合が  $\text{Si}^{4+}$  : 73 モル%,  $\text{Na}^{+}$  : 25 モル%,  $\text{Eu}^{3+}$  : 2 モル%の酸化  
物ガラスになるように  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  原料を秤量し、白金ルツボに  
入れた。原料を  $1450^{\circ}\text{C}$  で 30 分間熔融した後、室温付近まで冷却した。得られたガラ  
スをカーボンルツボに収容し、5 体積%  $\text{H}_2 - \text{N}_2$  ガス雰囲気中  $1450^{\circ}\text{C}$  で 60 分間の  
還元処理を施した後、ガラス融液をルツボごと室温付近まで急冷し、 $\text{Sm}^{2+}$  含有酸化物ガ  
10 ラスを得た。この  $\text{Sm}^{2+}$  含有酸化物ガラスから厚さ 5 mm の試料を切り出し、2 平面を光  
学研磨した後で吸収スペクトルを測定することにより、 $\text{Eu}^{2+}$  の存在を確認した。

- 作製された試料 3 の内部に集光点 2 が位置するようにパルスレーザー光 1 を集光レンズ 4  
で絞り (図 1)、試料 3 を集光照射した。パルスレーザー光 1 としては、アルゴンレーザ  
励起の  $\text{Ti}$ -サファイアレーザから発振されたパルス幅 300 フェムト秒、繰返し周期 1  
15 kHz、波長 800 nm の光を使用し、ピークエネルギー密度  $10^9 \sim 10^{15} \text{W}/\text{cm}^2$   
で集光点 3 に 1 秒間照射した。

- レーザー光が集光照射された試料に対し、共焦点光学系 (図 2) を用いて、波長 400 nm  
の光を図 1 の集光点 3 と同じ場所に集光照射した。この共焦点光学系では、回折を最小  
限に抑えたレーザー光 1 がチューブレンズ 5 及び対物レンズ 6 を透過し、試料 3 の表面や内  
20 部で集光される。試料 3 の内部に集光面 7 を調節したとき、集光面 7 から発した光は、対  
物レンズ 6 及びチューブレンズ 5 を透過し、ビームスプリッタ 8 によって共焦点ピンホール  
9 上に結像される。試料 3 の集光面 7 以外から発した光が共焦点ピンホール 9 で効果的  
に排除されるため、結像を光検出器 10 で検出した蛍光スペクトルから集光点 3 の特性変  
化、すなわち希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化が判る。

- 25 図 1 中の集光点 2 に相当する箇所のみ蛍光スペクトルを測定した結果、図 3 に示すよ  
うに  $\text{Eu}^{3+}$  に相当する蛍光スペクトル (a) が得られた。比較のため、図 1 中の集光点 2  
に相当する箇所以外の蛍光スペクトルを同様に測定した結果、 $\text{Eu}^{2+}$  に相当する蛍光スペ  
クトル (b) が得られた。蛍光スペクトル (a) と (b) を比較するとき、パルスレーザ

光1を試料3内部に集光照射することで集光点2付近のみのEuイオンの価数が2価から3価に変化していることが判る。また、ハロゲン化物、硫化物、カルコゲナイドを含有する他のガラスにおいても、同様なパルスレーザ光の集光照射によってEuイオンの価数が2価から3価に変化することを確認した。

5 実施例2：

陽イオンの割合が $\text{Al}^{3+}$ ：35モル%、 $\text{Mg}^{2+}$ ：10モル%、 $\text{Ca}^{2+}$ ：20モル%、 $\text{Sr}^{2+}$ ：10モル%、 $\text{Ba}^{2+}$ ：10モル%、 $\text{Y}^{3+}$ ：14モル%、 $\text{Sm}^{3+}$ ：1モル%、陰イオンの割合が $\text{F}^-$ ：100モル%の組成をもつフッ化物ガラスとなるように $\text{AlF}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{EuF}_3$ 原料を秤量し配合した。原料混合物をカーボンルツボに入れ、5体積% $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ ガス雰囲気中1000℃で60分間還元熔融した後、ガラス熔融をルツボごと室温付近まで急冷した。得られたフッ化物ガラスから厚さ5mmの試料を切り出し、2平面を光学研磨した後で吸収スペクトルを測定したところ、フッ化物ガラス中に $\text{Sm}^{2+}$ が存在していることが確認された。

作製された試料3に対し、実施例1と同様な方法でパルス幅120フェムト秒、繰返し周期200kHz、波長1100nmのパルスレーザ光1を用いて、ピークエネルギー密度 $10^8 \sim 10^{15} \text{W/cm}^2$ で試料3の内部を集光照射した。本実施例では、この状態で試料3を毎秒20μmの速度でレーザ光1の光軸に対して垂直に移動させた。

実施例1と同じ共焦点光学系を用い、パルスレーザ光照射領域と未照射領域の蛍光スペクトルを波長515nmの光で励起し測定した。その結果、パルスレーザの集光点の軌跡のみのSmイオンの価数が2価から3価に変化していることを確認した。また、Ceイオン、Ndイオン、Prイオン、Euイオン、Tbイオン、Dyイオン、Tmイオン、Ybイオン、Tiイオン、Mnイオン、Crイオン、Vイオン、Feイオン、Cuイオン、Moイオン、Ruイオンを含むフッ化物ガラスを集光照射した場合にも、同様なイオンの価数変化が確認された。

25 実施例3：

Ce<sup>3+</sup>を1モル%含む $\text{AlF}_3$ ： $\text{SrF}_2$ ： $\text{LiF}$ =1：1：1（モル比）の単結晶を10×10×5mmに加工し、光学研磨した試料を用意した。この試料3に対し、実施例1と同様な方法でパルス幅120フェムト秒、繰返し周期200kHz、波長550nm

のパルスレーザ光を用いてピークエネルギー密度  $10^8 \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$  で試料2の内部を集光照射した。本実施例では、この状態で試料2を毎秒  $20 \mu\text{m}$  の速度でレーザ光1の光軸に対して垂直移動させた。

- 5 実施例1と同じ共焦点光学系を用いて、パルスレーザ光照射領域と未照射領域の蛍光スペクトルを波長  $300 \text{ nm}$  の光で励起し測定した。その結果、集光点の軌跡に沿ってCeイオンの価数が3価から4価に変化していたが、軌跡以外の箇所では3価のCeのままであった。また、フッ化物以外のハロゲン化物、酸化物、硫化物、カルコゲナイドを含有む結晶についても、同様にパルスレーザの集光照射によってCeイオンの価数が3価から4価に変化した領域が確認された。

10

#### 産業上の利用可能性

- 以上に説明したように、本発明においては、希土類イオンや遷移金属イオンを含む無機材料の内部に集光点を調節したパルスレーザ光で無機材料を集光照射することにより、無機材料の内部で集光点及び集光点近傍のみのイオンの価数を変化させている。イオン価数が変化した領域の周辺にはイオン価数の変化していない領域があり、イオン価数差に応じて吸収や発光特性が異なる。処理された無機材料は、材料内部の特定領域で光学特性が選択的に変えられているため、これらの光学特性を利用したメモリー材料、発光素子等の機能材料として使用される。
- 15



## 請求の範囲

1. 希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料の内部に集光点を調節したパ  
ルスレーザ光で無機材料を集光照射し、集光点及び集光点近傍のみ希土類イオン及び  
／又は遷移金属イオンの価数を変化させることを特徴とする無機材料内部の選択的改  
5 質方法。
2. 酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの1種又は2種以上を含むガラス又は結晶を  
無機材料として使用する請求項1記載の無機材料内部の選択的改質方法。
3. 希土類イオンとしてCeイオン、Ndイオン、Prイオン、Smイオン、Euイオン、  
Tbイオン、Dyイオン、Tmイオン、Tbイオンの1種又は2種以上を含む無機材  
10 料を使用する請求項1又は2記載の無機材料内部の選択的改質方法。
4. 遷移金属イオンとしてTiイオン、Mnイオン、Crイオン、Vイオン、Feイオ  
ン、Cuイオン、Moイオン、Ruイオンの1種又は2種以上を含む無機材料を使用  
する請求項1又は2記載の無機材料内部の選択的改質方法。
5. 集光点を無機材料に対して相対移動させ、所定パターンで希土類イオン及び／又は遷  
15 移金属イオンの価数が変化した領域を無機材料の内部に形成する請求項1～5の何れ  
かに記載の無機材料内部の選択的改質方法。
6. パルス幅1ピコ秒以下のパルスレーザ光で無機材料を照射する請求項1～6の何れか  
に記載の無機材料内部の選択的改質方法。
7. パルスレーザ光の集光照射により希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が  
20 変化した領域が無機材料の内部に選択的に形成されていることを特徴とする内部が選  
択的に改質された無機材料。

FIG.1

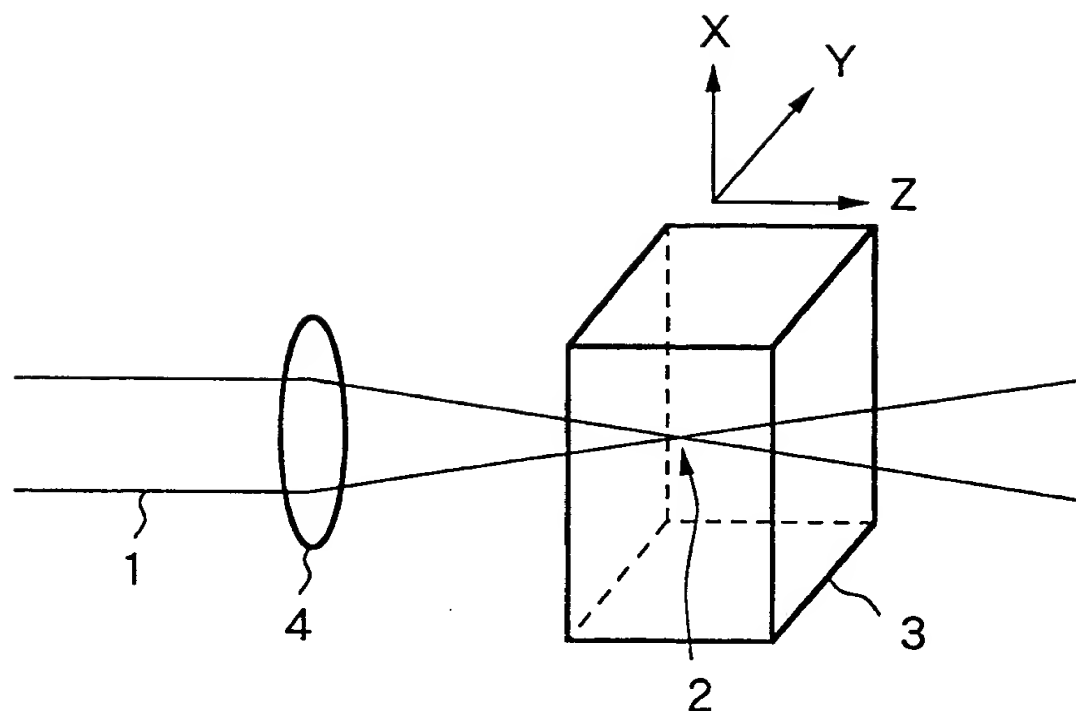


FIG.2

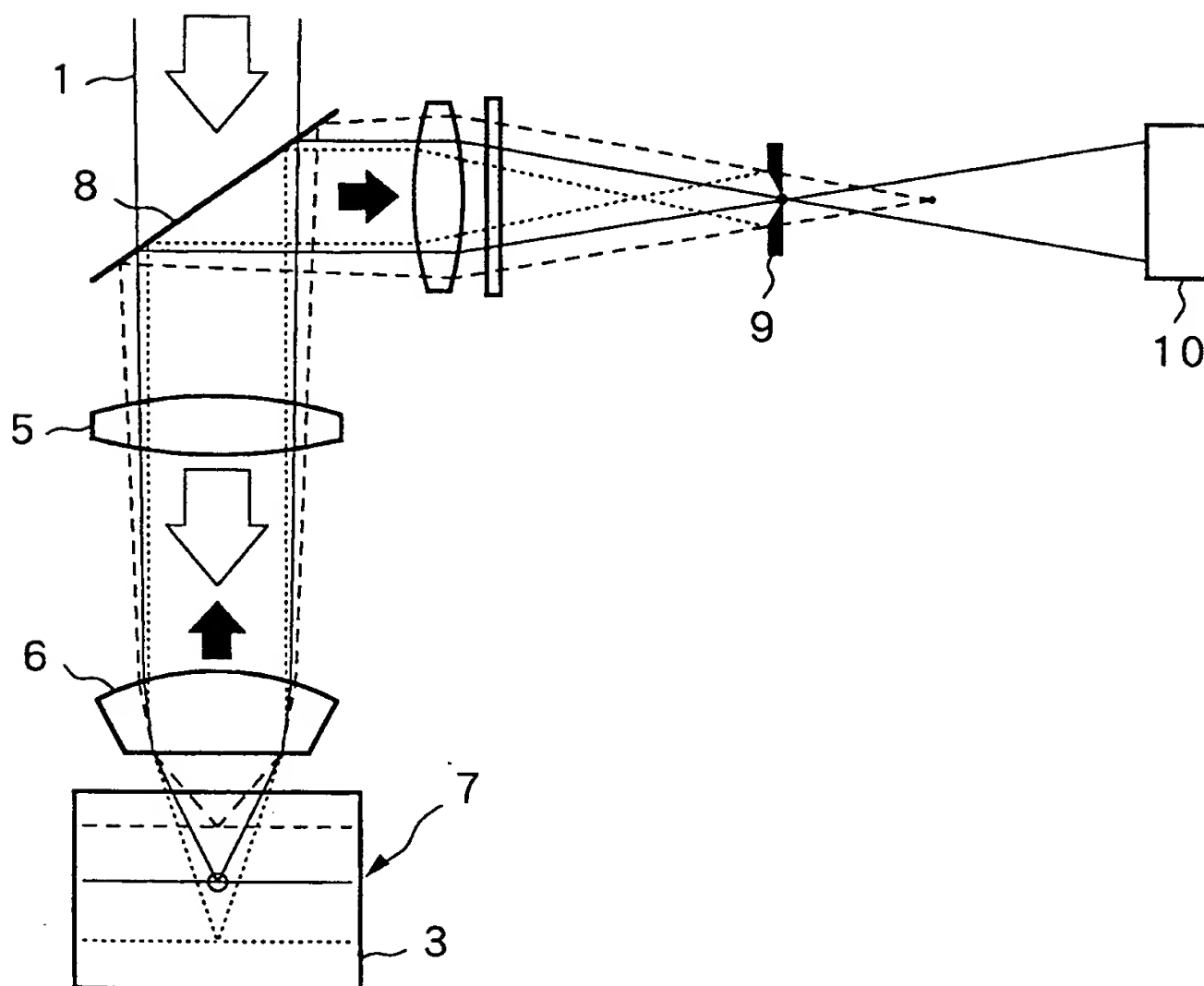
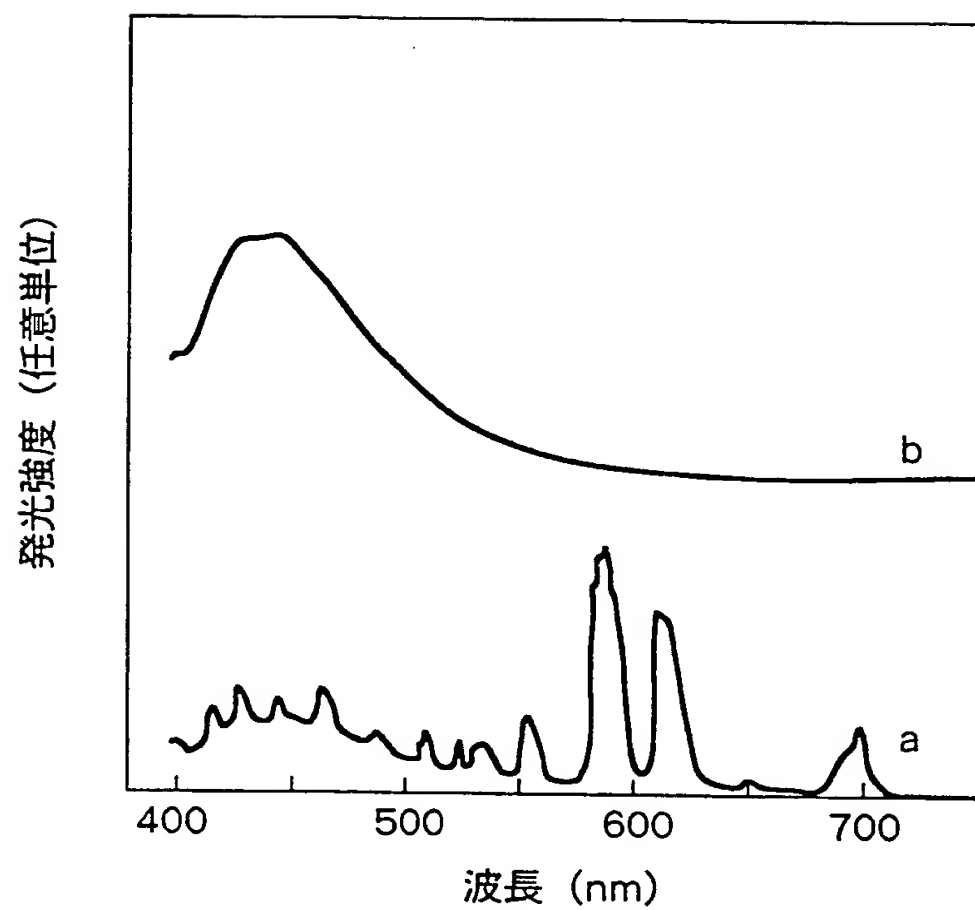


FIG.3



a : パルスレーザ照射領域の蛍光スペクトル( $\text{Eu}^{3+}$ )  
b : 未照射領域の蛍光スペクトル( $\text{Eu}^{2+}$ )

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05676

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> B01J19/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> B01J19/12, C30B33/00, H01L27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-301695, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), 19 November, 1996 (19. 11. 96), Claims ; Examples 1 to 5 (Family: none)	1-7
X	JP, 8-288582, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Claims (Family: none)	1-7
A	JP, 6-89999, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), 29 March, 1994 (29. 03. 94), Claims ; Par. Nos. [0006] to [0009] (Family: none)	1-7
A	JP, 60-191024, A (Toshiba Corp.), 28 September, 1985 (28. 09. 85), Claims (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
16 March, 1999 (16. 03. 99)Date of mailing of the international search report  
30 March, 1999 (30. 03. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>°</sup> B01J 19/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>°</sup> B01J 19/12, C30B 33/00,  
H01L 27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年  
日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
日本国実用新案掲載公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-301695, A (日本電信電話株式会社) 19. 11月. 1996 (19. 11. 96), 特許請求の範囲, 【実施例1】~【実施例5】 (ファミリーなし)	1-7
X	J P, 8-288582, A (日本電信電話株式会社) 1. 11月. 1996 (01. 11. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 6-89999, A (日本電信電話株式会社) 29. 3月. 1994 (29. 03. 94), 特許請求の範囲, 段落番号【0006】~【0009】 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 03. 99

国際調査報告の発送日

30.03.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

服部 智

4 D

8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J.P, 60-191024, A (株式会社東芝) 28. 9月. 1985 (28. 09. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7